ESSAI D'UNE ÉTUDE

N° 377.

SUR

LES SACCHAROSES

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LE MARS 1886

PAR

Léonce COUGET

né à Olonzac (Hérault)

Ex-Préparateur de Chimie

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS

1886

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P.), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I. P.) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P.). . . . . *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠. . . . . *Pharmacie.*

A. IMBERT. . . . . *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours. . . . . *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours. . . *Matière médicale.*

GAY, chargé du cours. . . . . *Pharmacie chimique.*

B. CAUVY (I. P.), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553210_0107

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MES PARENTS

A MES MAITRES

L. COUGET.

A mon meilleur Ami

Sylvain SALAUZE

Pharmacien de 1re classe

A mes excellents Amis

Th. AYBRAM, P. DESQ, J. ORMIÈRES

Docteurs en Médecine

A TOUS MES AMIS

L. COUGET.

INTRODUCTION.

Les sucres font partie des hydrates de carbone fermentescibles de la formule $C^m (H^2 O)^n$ dont le caractère saillant est de contenir un nombre d'atomes d'hydrogène double de celui de l'oxygène. On peut les rapporter à deux groupes principaux: celui des glucoses et celui des saccharoses.

Les glucoses ayant été étudiées il y a peu de temps (synthèse M. Guilhaumon 1884), nous n'y reviendrons pas; nous ne ferons que poursuivre cette étude, et le deuxième groupe, celui des saccharoses, fera l'objet de notre travail.

Les saccharoses constituent un groupe très important tant au point de vue chimique qu'au point de vue industriel. Le but de notre travail est de traiter seulement la partie chimique.

Pour nous faciliter cette tâche, nous avons divisé l'étude des saccharoses en trois parties :

1° Des saccharoses en général.

2° Etude des principales saccharoses connues.

3° Dosage des saccharoses.

En finissant, qu'il nous soit permis de présenter à nos Maîtres nos remerciements les plus sincères pour la bonté qu'ils n'ont jamais cessé de nous témoigner pendant le cours de nos études.

ESSAI D'UNE ÉTUDE

SUR

LES SACCHAROSES

PREMIÈRE PARTIE.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SACCHAROSES.

Les saccharoses ou alcools diglucosiques peuvent être considérées comme des éthers ordinaires ou mixtes, fournis par la soudure de deux glucoses isomériques ou identiques.

Leur formule est $C^{12} H^{22} O^{11}$ ou $\begin{matrix} C^6 H^{11} O^5 \\ C^6 H^{11} O^5 \end{matrix} \!\!>\!\! O$

On peut transformer très facilement les saccharoses en glucoses ; et quoique ces derniers corps résistent mal à l'action des réactifs, on a pu cependant reproduire l'inverse.

Demole est parvenu à reproduire artificiellement le sucre de lait, en faisant agir à 150° un excès d'anhydride acétique sur un mélange de galactose et de lactoglucose ; d'après cela, si deux molécules de glucose se soudent en perdant de l'eau, il se produit un anhydride diglucosique qui est la saccharose ou un isomère :

$$2\,(C^6 H^{12} O^6) = H^2 O + C^{12} H^{22} O^{11}$$

Les saccharoses sont toutes cristallisées, quelques-unes renferment une ou plusieurs molécules d'eau de cristallisation; solubles dans l'eau, dextrogyres. Le pouvoir rotatoire peut être modifié par l'action des acides, des alcalis, des hydrates de baryte et de chaux, des carbonates alcalins, du phosphate de soude, etc., quelquefois par la température.

Leur saveur sucrée est plus ou moins développée, suivant l'espèce que l'on considère ; cette propriété appartient aussi à d'autres matières (glycol, glycérine, mannite, etc.) qui sont aussi des alcools polyatomiques. La plupart des saccharoses exercent une action réductrice sur les solutions cuproalcalines, mais à un degré beaucoup moindre que la glucose.

Une des propriétés caractéristiques des saccharoses est de se dédoubler en absorbant une molécule d'eau pour se transformer en deux molécules de glucose.

Quelquefois les deux glucoses qui en proviennent ne sont pas identiques ; le sucre de canne, par exemple, se dédouble, en s'hydratant, en une molécule de glucose et une molécule de lévulose ; la lactose, en glucose et galactose, etc.

Action de la chaleur. — A 130°, les saccharoses ne renferment plus d'eau de cristallisation ; par une température plus élevée, elles brunissent en perdant de l'eau et se transforment en caramel. A la distillation sèche, elles donnent des gaz carbonés, des produits liquides renfermant de l'acide acétique, de l'aldéhyde, du furfurol, etc. et laissent un charbon noir et boursoufflé.

Action des oxydants. — Le chlore ou le brome, en présence de l'eau, donnent avec les saccharoses deux acides, l'acide lactonique et l'acide gluconique, suivant que l'action a lieu sur le sucre de lait ou sur le sucre de canne.

L'acide nitrique étendu donne les acides saccharique et

mucique $C^6 H^{10} O^8$: le 1er avec la saccharose et la maltose ; le 2e avec la lactose et la mélitose.

Les oxydants plus énergiques les décomposent en acide carbonique, acide formique et acide oxalique. Ce dernier se forme toujours dans l'oxydation des sucres par l'acide nitrique en d'autant plus grande quantité que l'acide est plus concentré. Dans ces réactions oxydantes, il se forme de petites quantités d'acide tartrique.

Hydrogène naissant. — L'hydrogène à l'état naissant, fourni par l'amalgame de sodium, convertit les saccharoses en mannite ou dulcite et en un certain nombre d'alcools : éthylique, propylique, hexylique (C. R., t. XXXIII).

Action des acides. — Les acides faibles les décomposent en glucoses, facilement fermentescibles, altérables par les alcalis et le tartrate cupro-potassique.

L'acide sulfurique concentré les charbonne avec dégagement d'acide sulfureux ; l'acide nitrique les transforme en acide oxalique ; le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentrés, forme des dérivés nitrés explosibles par le choc ou la chaleur. Les acides organiques donnent des dérivés éthérés.

Action des alcalis. — Les saccharoses ne sont point ou presque point détruites par les alcalis ; ces derniers s'y combinent pour donner des sels appelés saccharates ou sucrates. A chaud, elles éprouvent une décomposition profonde.

Action des ferments. — Elles ne fermentent pas directement, mais sont cependant susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique, sous l'influence de la levûre de bière,

après avoir absorbé de l'eau et s'être transformées en glucoses.

Principales saccharoses. — Les principales saccharoses sont :

La saccharose ordinaire ou sucre de canne	$C^{12}H^{22}O^{11}$
La lactose ou sucre de lait	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$
La mélitose	$C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$
La mélézitose	$C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$
La tréhalose ou mycose	$C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$
La maltose	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

Elles nous sont fournies par le règne végétal ; la lactose est la seule que nous fournit le règne animal, cependant on la rencontre aussi dans certains végétaux et dans certaines graines.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES PRINCIPALES SACCHAROSES.

Saccharose.

Le sucre de canne ou saccharose est connu depuis très longtemps ; ce n'est que vers le XIV^e^ ou le XV^e^ siècle que la culture de la canne s'est pratiquée, et que l'usage du sucre s'est généralisé.

Il n'existe pas dans l'organisme animal, mais il est très répandu dans le règne végétal. On trouve le sucre dans un grand nombre de graminées, la canne à sucre 20 %, le sorgho 9 à 10 %, le maïs 7 à 9 % ; dans certaines racines, celle de betterave 12 à 18 %, de carotte, de garance, etc. ; dans le tronc de certains arbres, palmiers, l'érable à sucre, certaines espèces de bouleaux, tilleul, etc. ; dans les feuilles de vignes, de cerisier, de pêcher ; dans certains fruits, melons, banane, datte ; dans le miel, les mannes, etc., etc. On le retire principalement de la canne à sucre et des racines de betterave.

Fabrication du sucre de canne. — La canne à sucre renferme environ 20 % de sucre. On la coupe et on l'écrase sous des presses à cylindres chauffées par la vapeur. On en extrait un jus (le vesou) qui contient presque tout le sucre. La partie ligneuse (bagasse) est généralement employée comme combustible. Le vesou est soumis aussi promptement que possible à la défécation, c'est-à-dire qu'on l'additionne

à chaud, d'une quantité de chaux suffisante pour qu'il possède une réaction faiblement alcaline. On filtre au moyen de filtres-presses, on le décolore au noir animal, et on évapore à feu nu, à la vapeur ou dans le vide. On pousse l'évaporation (la cuite) jusqu'à ce que de petits cristaux se montrent dans la masse, puis on fait couler le produit dans des cristallisoirs (rafraîchissoirs). Quand l'opération est terminée, on soumet le tout à l'action de la force centrifuge dans les turbines; le liquide se sépare du sucre en grains, et on entraîne les dernières portions en clairçant les cristaux, c'est-à-dire en les lavant avec un peu de sirop de sucre ou même de l'eau pure. On sèche et on obtient le sucre de premier jet.

Les eaux-mères évaporées et abandonnées dans des grands bacs ou emplis, en donnent de nouvelles quantités de plus en plus colorées et impures ; on obtient les sucres de deuxième et de troisième jet. Quant à la dernière eau-mère, la mélasse, elle contient encore une assez grande proportion de sucre, elle contient en outre, de la glucose, lévulose, des matières salines, etc., etc.

La mélasse de canne dite de bon goût, est parfois utilisée directement pour sucrer ; mais le plus souvent on l'étend d'eau, on la fait fermenter et on distille : on obtient ainsi le rhum et le tafia.

Sucre de betterave. — Les betteraves de Silésie, dont les meilleures variétés sont celles à collet rose et surtout celles à collet vert, renferment environ de 12 à 18 p. 100 de sucre. Après la récolte, on les débarrasse des feuilles et on les lave à l'eau courante. On les transforme en pulpe par la râpe, on les additionne de 25 p. 100 d'eau et on les exprime à la presse. Le jus qui en découle est aussitôt soumis soit à la défécation simple, soit à la double carbonatation, qui consiste à le traiter par l'hydrate de chaux à 80°, de manière à transformer

le sucre en sucrate, puis par l'acide carbonique; la chaux se dépose à l'état de carbonate de chaux, et on arrête l'opération lorsque la liqueur ne contient plus que quelques millièmes de chaux, on répète alors la même opération à 95° et on passe au filtre-presse. On obtient ainsi une solution sucrée débarrassée en grande partie des matières étrangères. Le sucrate de chaux étant décomposé par l'acide carbonique, il ne reste plus que du sucre dans la liqueur. On la décolore par le noir animal, on évapore à 1,2 de densité, on traite de nouveau par le noir animal et on opère enfin la cuite en grains. On fait ensuite cristalliser comme pour le sucre de canne.

Les mélasses de betterave peuvent fournir une certaine proportion de sucre, quand on les prive par la dialyse de la plus grande quantité des sels qu'elles contiennent; elles sont diluées et soumises à la fermentation, d'où l'on retire l'alcool. Les vinasses, très riches en sels de potassium, fournissent ces derniers par évaporation et incinération.

Le procédé précédent, dit par râpage et expression, fournit un jus contenant une forte proportion de matières solides pulvérulentes; il tend à être remplacé par le procédé par diffusion.

Les betteraves découpées en lamelles ou cossettes sont introduites dans les diffuseurs, on les épuise par de l'eau froide d'abord, puis cette même eau, portée à une température de 70 à 80°, passe sur d'autres diffuseurs; cette température favorise la dialyse du sucre et empêche la fermentation de se produire. Les liqueurs sont ensuite traitées comme il a été dit plus haut pour le jus exprimé de betteraves.

Raffinage du sucre. — Le sucre obtenu par ces procédés est souvent jaunâtre; il est aussi doué d'une odeur désagréable et renferme des matières étrangères. On le raffine en le

dissolvant, à chaud, dans un tiers de son poids d'eau, on ajoute $^{5}/_{100}$ de noir animal, puis, à l'ébullition, un demi centième de sang de bœuf et l'on brasse. La liqueur s'éclaircit, on la soutire et on la passe au filtre Taylor; on décolore de nouveau par le noir animal, on filtre, on la concentre dans le vide et on l'introduit dans un réservoir (rafraîchissoir), où on l'agite pendant son refroidissement jusque vers 80 ou 90°. On la répartit dans des vases appelés formes, où elle achève de se solidifier. Après l'égouttage, on déplace par du sirop de sucre l'eau-mère qui imbibe les pains, on égoutte de nouveau, on les essore soit en les turbinant, soit en faisant le vide, et on porte à l'étuve.

Propriétés. — Le sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$ est solide, blanc, inodore, d'une saveur douce et sucrée, densité 1,6, soluble dans un tiers d'eau froide, en toute proportion dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther et l'alcool absolu froid, peu soluble dans l'alcool bouillant. La solution évaporée devient sirupeuse avant de cristalliser, elle laisse déposer des cristaux qui sont des prismes rhomboïdaux obliques, assez volumineux, portant des facettes hémiédriques (sucre candi), durs, anhydres, inaltérables à l'air sec, phosphorescents quand on les casse dans l'obscurité, fondant à 160° en un liquide épais qui devient transparent et prend par le refroidissement l'aspect d'une masse vitreuse (sucre d'orge), ne renfermant pas d'eau de cristallisation et qui peu à peu devient cristalline. Les cristaux de sucre candi sont isolés ou en masse blanche fournie par l'agglomération de petits cristaux, ce qui caractérise l'aspect dit saccharoïde. La solution aqueuse concentrée est appelée sirop de sucre; maintenue longtemps à la température voisine de l'ébullition, elle perd la propriété de cristalliser.

La densité des solutions varie avec la quantité de sucre dissous. On peut la calculer approximativement par la formule :

$$D = \frac{p + P}{p + \frac{5}{8}P}$$

p = le poids de l'eau, P celui du sucre dissous.

Le sucre se diffuse dans l'eau. On a mis cette propriété en pratique dans la fabrication du sucre par diffusion.

A 0°, il ne renferme pas d'eau de cristallisation ; maintenu longtemps à 160°, il fond et se dédouble en glucose et lévulosane $C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5$.

Chauffé vers 200°, il perd de l'eau, se colore en jaune orangé, puis en brun-noirâtre en se transformant en une matière amorphe, amère, soluble dans l'eau, qu'on nomme caramel. Soumis à la distillation sèche, il se décompose et se charbonne avec formation d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, de protocarbure d'hydrogène, d'acide acétique, d'aldéhyde, des hydrogènes carbonés liquides et des produits empyreumatiques. Chauffé à l'air sur une lame de platine, il se décompose, brûle en dégageant une odeur caractéristique (sucre brûlé), et laisse un résidu de charbon. Distillé sur la chaux, il donne, outre les produits énoncés ci-dessus, de l'acétone, de la métacétone et de l'isophorone.

Action des ferments. — Non fermentescible par lui-même. L'action ne se produit que par les ferments ; il fixe une molécule d'eau et se convertit en un mélange à parties égales de glucose et de lévulose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$.

Ce mélange porte le nom de sucre interverti.

Ce sucre dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière, la lévulose ayant un pouvoir rotatoire plus grand que la glucose, et de sens contraire.

Par l'action de la chaleur, il arrive un moment où le plan

de polarisation est dévié vers la droite, le pouvoir rotatoire de la lévulose diminuant avec l'élévation de température et finissant par devenir inférieur à celui de la glucose. En dehors du glucose et de la lévulose, dont le mélange constitue le sucre interverti, Dubrunfaut a émis l'opinion qu'il existe, dans les produits commerciaux, un sucre réducteur n'exerçant pas d'action sensible sur la lumière polarisée. Maumené dit que le sucre interverti n'est qu'un mélange en proportions variables de glucose, de lévulose et de sucre réducteur inactif. Muntz, Girard et Labordes ont confirmé l'existence de ce nouveau sucre, qu'on est parvenu à isoler. La levûre de bière, avant de provoquer la fermentation alcoolique, transforme le sucre en sucre interverti; la production d'alcool est accompagnée d'un dégagement considérable d'acide carbonique; il se forme en même temps de la glycérine, de l'acide succinique et des alcools supérieurs. En présence des matières azotées, additionnées de carbonate de chaux, le sucre peut éprouver la fermentation lactique. La lumière agit sur le sirop de sucre pour le transformer en glucose. D'après Kreusler, la lumière seule n'exercerait aucune action sans l'intervention de l'air. Cette transformation s'opère aussi après une longue ébullition dans l'eau. A froid, l'action de l'eau n'est pas sensible, à moins qu'il ne se développe des moisissures.

Action des acides. — Les acides étendus transforment, lentement à froid, rapidement à chaud, une solution de sucre en deux molécules de glucose. En prolongeant l'ébullition du sucre dans les acides étendus, il se change en un acide incolore, l'acide glucique; par une action prolongée, en acide apoglucique, puis la masse brunit et il se forme des substances ulmiques insolubles. L'acide sulfurique très étendu, et chauffé longtemps avec une solution de sucre, donne de l'acide lévulique. Dans cette réaction, il se forme un mélange de

glucose et de lévulose, qui se dédouble ultérieurement en acide lévulique et acide formique. On peut substituer l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique; dans ce cas, la formation d'acide lévulique est plus considérable (Conrad).

L'acide sulfurique concentré le charbonne rapidement avec élévation de température et dégagement d'anhydride sulfureux; il se forme aussi de l'acide formique.

L'acide chlorhydrique concentré le carbonise à froid, au bout de quelques jours seulement.

A 100°, les chlorures d'étain et d'antimoine exercent la même action. L'acide tartrique et les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., chauffés entre 100 et 120°, forment des éthers composés, analogues aux glycérides.

L'acide tartrique, à 100°, donne l'acide saccharosotétratartrique; le sel de calcium de cet acide réduit le tartrate cupropotassique. Il doit donc renfermer du sucre de canne modifié. (*An. de Ch. et Phy.* (3), t. LIV.)

L'acide nitrique fumant s'y combine à froid.

L'acide nitrique le transforme, à 50°, en acide saccharique, à 100°, en acide oxalique.

Action des oxydants. — Le bichromate de potasse ou le peroxyde de manganèse, additionnés d'acide sulfurique, l'oxydent énergiquement en donnant naissance à de l'acide formique.

L'oxydation, par le permanganate de potasse, transforme la saccharose en un mélange d'acide carbonique, d'acide formique et d'acide oxalique.

Le sucre forme, avec les matières oxydantes, le chlorate de potasse par exemple, un mélange détonant par le choc ou brûlant avec déflagration par quelques gouttes d'acide sulfurique; avec le bioxyde de plomb, il s'enflamme.

Le chlore et le brome agissent sur le sucre en donnant de l'acide gluconique.

L'hydrogène à l'état naissant, fourni par l'amalgame de sodium, transforme le sucre en mannite.

Action des alcalis. — Le sucre traité par les alcalis ne change pas de couleur, ni ne brunit pas. Il s'y combine en formant des sucrates, composés dont les solutions résistent aux causes ordinaires de l'interversion. Maintenu à l'ébullition avec de la potasse hydratée, il donne de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide propionique. Avec la potasse anhydre, il donne de l'acide oxalique; avec la chaux sodée, de petites quantités d'éthylène, de propylène et de butylène.

L'ammoniaque maintenue longtemps à 180° en tube scellé avec une dissolution de sucre, donne divers composés: du carbonate d'ammoniaque, une matière noire solide et une substance visqueuse que l'eau décompose en deux parties, une partie soluble et l'autre jaune, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides (C. R., t. LII., LIII).

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne une huile éthérée sulfurée. Les perchlorures réagissent en produisant des matières brunes ou noires.

Le sucre empêche la réaction de certains sels métalliques. Il exerce une action réductrice sur beaucoup de solutions métalliques, surtout en présence des alcalis. Chauffé avec le nitrate d'argent ammoniacal, il en précipite une poudre noire (argent métallique). Les solutions de bichlorure de cuivre et de bichlorure de mercure sont réduites à l'état de protochlorures. Avec le chlorure d'or, il en précipite l'or à l'état métallique.

La solution de sucre est dextrogyre, son pouvoir rotatoire est égal à $(\alpha)_j = 73° 8$. Rapporté à la raie D, il est égal à

$$(\alpha)_D = 64{,}156 + 0{,}0516\ q - 0{,}00028\ q^2 \text{ (Schmitz).}$$

Dans cette formule, q représente le poids d'eau dans 100 gr. de dissolution, de sorte que si p est le poids de sucre dissous

$$p + q = 100 \qquad \text{d'où}$$
$$q = 100 - p.$$

Ce degré ne varie que par une longue ébullition dans l'eau. A la longue, la solution se modifie et perd son pouvoir rotatoire. Les acides en changent le signe en la réduisant.

La saccharose inactive est un sucre produit par l'union de la parasaccharose et de la lévulose. Elle se forme lorsqu'on abandonne librement aux influences atmosphériques des solutions formées, suivant certaines proportions, de phosphate de soude et de sulfate d'ammonium. On observe souvent dans ce cas des fermentations à la suite desquelles la saccharose se trouve en partie transformée en saccharose inactive.

Elle est incristallisable et ne réduit pas la liqueur cupro-potassique; les acides étendus la transforment en un sucre lévogyre, réduisant alors la liqueur cupro-potassique. En traitant cette saccharose par la chaux, on obtient des sucrates de solubilité différente, décomposables par l'acide carbonique et fournissant des sucres lévogyres. Elle semblerait donc être un mélange de sucre lévogyre, qui serait différent de la lévulose (Jodin, *Bull. Soc. Chim.* 1864, t. I).

Le sucre se combine avec les bases pour former des saccharates ou sucrates.

Avec les alcalins et les alcalino-terreux, on obtient des combinaisons définies solubles dans l'eau ou un excès de sucre, et décomposables par l'acide carbonique.

La chaux donne, avec la saccharose, différentes combinaisons solubles dans l'eau sucrée concentrée. La quantité de

chaux dissoute varie avec la densité et la température du sirop. On obtient ainsi :

Le sucrate monobasique de chaux $C^{12}H^{20}O^{11}Ca$
— bibasique — $C^{12}H^{18}O^{11}Ca^2$
— tribasique — $C^{12}H^{16}O^{11}Ca^3$
— sexquibasique — $2C^{12}H^{19}O^{11}\,3\,Ca$
— sexbasique — $C^{12}H^{10}O^{11}Ca^6$

Quelques métaux se dissolvent lentement dans l'eau sucrée au contact de l'air.

Le plomb donne plusieurs combinaisons :

Le sucrate bibasique de plomb $C^{12}\,H^{18}\,O^{11}\,Pb^2$
— tribasique — $C^{12}\,H^{16}\,O^{11}\,Pb^3$
— tétrabasique — $C^{12}\,H^{14}\,O^{11}\,Pb^4$

Le cuivre, le fer, le zinc, l'argent, etc., donnent aussi des composés avec le sucre.

Le sucrocarbonate de chaux est obtenu en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution d'eau sucrée et de chaux.

Le sucrocarbonate de protoxyde de fer a été trouvé dans les pilules de Vallet.

Les sels, tels que le chlorure de potassium, de sodium, le bromure de sodium, l'iodure de sodium, le borax se combinent avec les solutions sucrées et donnent des produits parfaitement cristallisés.

Avec l'acide acétique, le sucre donne la monoacétine $C^{12}H^{21}O^{11}C^2H^3O$, obtenue en chauffant du sucre avec 1/2 p. d'anhydride acétique et 3 p. d'acide acétique cristallisable et en précipitant par l'éther ;

La saccharose tétracétique $C^{12}H^{18}O^{11}\,(C^2H^3O)^4$, en évaporant à siccité les eaux-mères de la saccharose monoacétique ;

La saccharose heptacétique $C^{12}H^{15}O^{11}(C^2H^3O)^7$, en chauffant du sucre avec un excès d'anhydride acétique et précipitant par l'eau ;

La saccharose octacétique $C^{12}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^8$, en prolongeant l'action de l'anhydride acétique.

Usages. — Le sucre est très employé en pharmacie, il est la base des sirops, pâtes, tablettes, pastilles, etc., dans lesquels il se trouve à la fois comme substance médicamenteuse et comme agent conservateur.

Les médicaments dans lesquels il entre une forte proportion de sucre, se nomment saccharolés.

Il est le point de départ de la fabrication des meilleurs alcools ; il est très employé dans un grand nombre de préparations culinaires.

Associé à la magnésie, il est employé comme antidote contre les sels de plomb, cuivre, mercure, antimoine.

20 à 25 gr. de sucre
10 gr. de magnésie
100 gr. d'eau. M.

Altérations et falsifications. — Le sucre raffiné est ordinairement pur, il peut être accidentellement altéré par du fer, de la chaux, de la baryte, du zinc, du cuivre, du plomb. On reconnaît ces diverses matières en incinérant une certaine quantité de sucre, traitant les cendres par l'acide nitrique étendu, évaporant à siccité et reprenant par l'eau distillée. On a une liqueur dans laquelle on recherche les substances étrangères au moyen des réactifs convenables. L'azurage des sucres est aussi une altération, il se fait ordinairement à l'outremer; l'indigo et le bleu de Prusse ont été quelquefois employés, plus rarement les sels de cuivre. La base des pains de sucre est quelquefois envahie par des productions crypto-

gamiques rougeâtres ou grises, dues au développement des Muscédinées nommées *Glycyphila erythrospora et G. elæospora* (Payen).

Cameron a reconnu qu'une espèce particulière d'acarus (*acarus sacchari*) grouillait dans le sucre brut dont cet arachnoïde se nourrit.

Il fait naître sur les mains et les poignets de ceux qui manient les sucres qui en renferment, une gale nommée gale de sucre.

Pour falsifier le sucre, on y mêle de la glucose ou du sucre d'amidon, plus rarement du sucre de lait, de la craie, du plâtre, du sable, différentes farines, etc. Ces dernières falsifications ont été constatées principalement dans le sucre en poudre ou dans les cassonades.

On peut reconnaître la glucose aux caractères physiques suivants : sucre mou, onctueux, et prenant au contact de l'air une couleur jaunâtre.

Il vaut mieux avoir recours aux procédés chimiques qui sont les différents modes de dosage.

Casamayor (1881) a conseillé de rechercher le sucre d'amidon en traitant le mélange suspect, bien desséché, par de l'alcool méthylique saturé de sucre d'amidon. Ce liquide ne dissout que le sucre de canne : le sucre d'amidon se reconnaît à l'apparition de flocons calcaires blancs.

Le sucre de lait se reconnaît à son insolubilité dans l'alcool faible, qui dissout au contraire le sucre de canne et celui de betterave.

La craie, le plâtre, le sable étant insolubles dans l'eau, se déposent. Les fécules et l'amidon sont insolubles dans l'eau et prennent au contact de la teinture d'iode une couleur bleue.

Lactose.

La lactose ou sucre de lait se rencontre dans le lait des mammifères ; Bouchardat a extrait du sapotillier une matière sucrée renfermant parties égales de saccharose et de lactose ; on avait constaté sa présence dans certaines graines, les haricots par exemple.

Préparation.—En Suisse, on l'extrait du petit-lait provenant de la préparation des fromages.

On coagule le caseum du lait écrêmé par un peu d'acide acétique, on chauffe et on filtre pour séparer le coagulum. Le liquide filtré est concentré et abandonné à lui-même dans un endroit frais ; la lactose cristallise.

On la purifie par des cristallisations répétées après un traitement au noir animal.

Demole a pu reproduire artificiellement le sucre de lait en partant du mélange de galactose et de lactoglucose, que l'on obtient par le dédoublement de la lactose. On fait agir sur ce mélange un excès d'anhydride acétique à 150°, jusqu'à ce que la masse ait été dissoute ; après avoir chassé l'excès d'anhydride, la masse traitée par l'alcool est saponifiée par la baryte ; la liqueur neutralisée par la baryte laisse déposer des cristaux de sucre de lait (*Bull. Société Chim.*, t. XXXII).

Elle se présente sous forme de cristaux du système orthorhombique, hémiédriques, blancs ou incolores, durs, craquant sous la dent, densité 1,534, d'une saveur sucrée faible, renfermant une molécule d'eau de cristallisation, solubles dans 5 à 6 parties d'eau froide, 2,5 d'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans l'acide acétique.

Propriétés.— A 0°, la lactose renferme une molécule d'eau

qu'elle perd à 140°; elle se colore en jaune à 150°, dégage une odeur de caramel à 160°; à 175° et au-delà, elle se transforme en un mélange de lactocaramel et d'une substance insoluble dans l'eau, fusible à 203°.

Chauffée en tube scellé à 170° avec de l'eau, elle fournit de l'acide carbonique, de l'acide formique, une petite quantité d'acide ulmique et laisse un dépôt de charbon. Chauffée en tube scellé avec du brome, il se dégage de l'acide lactonique.

L'hydrogène à l'état naissant, fourni par l'amalgame de sodium, transforme une solution aqueuse de lactose en dulcite et mannite; pendant la réaction, il se forme aussi des alcools éthyliques, isopropylique, isohexylique et de l'acide lactique (Bouchardat, *Bull. soc. chim.*, t. XVI).

Le bichromate de potasse, additionné d'acide sulfurique agissant sur une solution de lactose, donne de l'aldéhyde. Le permanganate de potasse avec l'acide sulfurique, la transforment en acide carbonique, acide acétique et un acide sirupeux analogue à l'acide galactique.

Une solution aqueuse de lactose, distillée avec de l'iode et du bicarbonate de potasse, donne de l'iodoforme.

L'acide sulfurique étendu la transforme à la longue en acide lévulique.

Les acides étendus la transforment à chaud en deux molécules de glucose; la lactose se décompose en deux sucres différents: l'un, cristallise en prismes droits avec des faces terminales, fermentescible, soluble dans l'eau et l'alcool, d'un pouvoir rotatoire + 99°7. L'autre, cristallise en tablettes hexagonales, beaucoup plus soluble dans l'eau et l'alcool que le premier, d'une saveur plus sucrée, fermentescible, dextrogyre + 67°5. On a donné le nom de galactose au mélange de ces deux glucoses.

Au contact des membranes animales (membranes de l'estomac), la lactose se transforme en acide lactique,

Chauffée avec de l'acide nitrique, elle donne des acides mucique, saccharique, tartrique et finalement de l'acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré ne la charbonne pas à froid.

Le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique versé sur la lactose donne, en précipitant par l'eau, de la nitrolactine, substance explosible par la chaleur, se déposant dans l'alcool sous forme de petites feuilles cristallines nacrées.

A 100°, la lactose forme, avec les acides acétique, butyrique, tartrique, etc., des éthers appelés lactosides, composés analogues aux saccharosides.

La lactose, après une ébullition prolongée dans l'anhydride acétique, s'y dissout complètement ; le produit versé dans l'eau fournit deux combinaisons : la première $C^{12}H^{18}(C^2H^3O)^4O^{11}$, soluble dans l'eau, dextrogyre +50° ; la deuxième $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique, dextrogyre + 32°.

Les bases énergiques s'unissent, à froid, à la lactose pour former des composés facilement altérables. La potasse, à chaud, la brunit. Elle précipite par l'acétate de plomb ammoniacal et empêche la précipitation des persels de fer par les alcalis.

Elle réduit les sels d'argent, l'oxyde de bismuth et la liqueur cupro-potassique à un degré moindre que la glucose.

Une solution aqueuse de lactose forme, avec le sulfate de cuivre et un excès de potasse caustique, une solution d'un bleu intense ; à l'ébullition, l'oxyde de cuivre est réduit, la liqueur filtrée est jaune ; évaporée, elle laisse déposer du sulfate de potasse ; l'eau-mère desséchée à siccité, cède à l'alcool deux sels : l'un précipitable par l'acétate de plomb, l'autre par le sous-acétate. Dans cette réaction, deux acides, seuls produits, s'unissent au plomb : le premier, l'acide galactique, se forme surtout lorsqu'il y a excès de cuivre dans la liqueur alcaline ; le deuxième, l'acide pectolactique, est formé

par suite d'une oxydation moins complète. Ces deux acides sont sirupeux et ne forment avec les bases aucune combinaison cristallisable.

La lactose a un pouvoir rotatoire dextrogyre + 59°3, variant avec la température et le repos par suite de la formation de lactose anhydre, laquelle, en solution dans l'eau, ne se transforme que lentement en sucre de lait ordinaire. Sous l'influence des acides, le pouvoir rotatoire augmente de 1/3, la lactose se transformant en galactose + 83°3, fermentant directement et donnant de l'acide mucique.

La lactose n'est point directement fermentescible par elle-même, mais le devient par l'action des acides en donnant de l'acide mucique.

Le sucre de lait n'entre en fermentation alcoolique que lentement et sous l'influence d'une grande quantité de levûre de bière, après avoir été préalablement transformé en galactose.

Le petit-lait fermente au bout de quelque temps en fournissant de l'acide lactique, de l'alcool et de l'acide carbonique. En présence de la caséine et de la craie, la lactose subit la fermentation lactique, et ultérieurement la fermentation butyrique.

La quantité d'alcool produite dans la fermentation lactique est diminuée, en neutralisant immédiatement l'acide formé par la craie.

Falsifications. — Le sucre de lait est quelquefois falsifié avec l'alun, le sel marin ; on peut reconnaître ces falsifications en traitant la solution aqueuse par le chlorure de baryum, qui donne un précipité blanc ; par l'ammoniaque (précipité gélatineux) ; le chlorure de platine (précipité jaune serin); le nitrate d'argent (précipité blanc caillebotté soluble dans l'ammoniaque, et insoluble dans l'acide nitrique).

Mélitose.

Johnston l'a extraite de la manne d'Australie, fournie par divers eucalyptus. Plus tard, elle a été étudiée par Berthelot.

Pour préparer la mélitose, on traite la manne par l'eau et le noir animal, et on abandonne à l'évaporation spontanée. Il se forme des cristaux que l'on comprime et qu'on fait recristalliser.

Elle se présente sous forme d'aiguilles entrelacées d'une extrême ténuité, d'un goût très légèrement sucré, très solubles dans l'eau ; les dissolutions cristallisent sans devenir sirupeuses. Dextrogyre + 88° L'acide sulfurique modifie le pouvoir rotatoire et le diminue de 1/3 environ.

La plupart de ses réactions se confondent avec celles du sucre de canne, d'autres la rapprochent du sucre de lait.

Les cristaux, séchés à froid et à l'air libre, renferment 3 molécules d'eau qu'ils perdent à 100°. A une température plus élevée, elle se colore, se caramelise et brûle sans résidu.

Les acides étendus la dédoublent en glucose et en un corps isomère, l'eucalyne.

L'acide chlorhydrique concentré la transforme, à 100°, en une matière noire et insoluble.

L'acide nitrique donne de l'acide mucique et de l'acide oxalique. L'acide sulfurique bouillant donne une liqueur réduisant le tartrate cupro-potassique, se colorant en jaune par la potasse ou la baryte.

En évaporant la liqueur neutralisée après le traitement par l'acide sulfurique, on obtient une matière sucrée non cristallisable.

Les alcalis n'ont point ou presque point d'action sur la mélitose ; elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique ; elle précipite par l'acétate de plomb ammoniacal.

Comme le sucre de canne, elle subit la fermentation alcoolique sous l'influence de la levûre de bière ; on l'en distingue en ce qu'elle donne, par l'acide nitrique, de l'acide mucique, et que dans la fermentation alcoolique, outre l'alcool et l'acide carbonique, on obtient l'eucalyne, substance sirupeuse d'un goût peu sucré.

Mélézitose.

La mélézitose est extraite de la manne de Briançon, fournie par le mélèze *(pinus larix)*. L'*alhagi maurorum* (légumineuse) produit une exsudation renfermant de la mélézitose, du sucre de canne et une matière sirupeuse réduisant la liqueur de Fehling.

Pour l'obtenir, on traite la manne par l'alcool bouillant, on évapore en consistance d'extrait, et on abandonne au repos. Il se dépose des cristaux de mélézitose qu'on lave à l'alcool tiède, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Les cristaux sont courts, petits, brillants, efflorescents, appartenant au type orthorhombique, d'un goût sucré, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool ordinaire bouillant, insolubles dans l'alcool froid et l'éther. La solution aqueuse devient sirupeuse avant de cristalliser. Le pouvoir rotatoire est dextrogyre + 88°5, diminuant à + 53° sous l'influence des acides.

A 0°, la mélézitose renferme une molécule d'eau qu'elle perd facilement par l'efflorescence ou par une température de 110° ; fond à 140° en un liquide transparent, se solidifiant par le refroidissement en une masse vitreuse.

Les réactions sont les mêmes que celles du sucre de canne ; cependant, les réactifs et les ferments exercent une action moindre.

L'acide nitrique donne de l'acide oxalique sans acide mucique; l'acide sulfurique étendu la dédouble en deux molécules de glucose, analogue à celle du raisin.

Tréhalose ou Mycose.

La tréhalose a été extraite du tréhala par M. Berthelot. Le tréhala est produit par la piqûre du *larinus nidificans* (espèce d'echinops). On rencontre la tréhalose dans un grand nombre de champignons, tantôt seule, comme dans *l'agaricus muscarius*, tantôt mélangée en proportions variables à la mannite.

Le *boletus cyanatus* renferme de la mannite, de la tréhalose et un sucre réduisant la liqueur cupro-potassique.

Mitscherlich avait retiré du seigle ergoté une matière sucrée qu'il avait nommée mycose.

Pour la préparer, il avait épuisé le seigle ergoté par l'eau, précipité la liqueur filtrée par le sous-acétate de plomb et évaporé à consistance sirupeuse, après avoir précipité l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et chassé celui-ci par la chaleur. Le sirop, abandonné à lui-même, laissait déposer des cristaux qu'il lavait à l'alcool et purifiait par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Cette matière sucrée avait les mêmes réactions et les mêmes propriétés que la tréhalose de Berthelot; elle n'en différait que par le pouvoir rotatoire qui était plus faible : tréhalose + 199°, mycose + 173°. A. Muntz ayant repris la question, a trouvé que les deux sucres déshydratés avaient un pouvoir rotatoire identique et sensiblement égal à + 200°, qu'ils offraient une résistance égale à la fermentation et que la déshydratation des deux sucres pulvérisés et maintenus à 110° avait été complète dans le même temps. Toutes les autres réactions étant semblables, on pouvait considérer ces

deux sucres comme ne formant qu'une seule et même espèce (*Annales de Chim. et Phy.* (5), t. VIII).

Pour préparer la tréhalose, on traite le tréhala pulvérisé par l'alcool bouillant ; filtrer et laisser cristalliser. On la purifie par des cristallisations et des dissolutions dans l'alcool bouillant en présence du noir animal. Elle se présente sous forme d'octaèdres rectangulaires brillants, durs, craquant sous la dent, d'un goût fortement sucré, solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther.

A 0°, elle contient deux molécules d'eau qu'elle perd à 130°. Elle n'offre pas de point de fusion nettement déterminé, car, chauffée dans un tube fermé à une extrémité, elle commence à fondre vers 100° ; et chauffée dans une capsule, elle ne passe à l'état liquide qu'à une température beaucoup plus élevée ; on peut arriver jusqu'à 200° sans l'altérer.

Fondue, elle se présente sous forme de liquide vitreux et transparent, qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse semblable au sucre d'orge.

Chauffée au-delà de 200°, elle se décompose et se transforme en une matière noire et insoluble avec dégagement de gaz et une odeur de caramel.

A l'air libre, elle brûle avec une flamme rougeâtre, en laissant du charbon.

Chauffée à 100° avec l'acide chlorhydrique fumant, elle noircit et se décompose peu à peu.

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans l'altérer et la charbonne rapidement à 100°.

L'acide nitrique la transforme en acide oxalique sans formation d'acide mucique. Chauffée à 180° avec les acides butyrique, stéarique, benzoïque, etc., elle forme des combinaisons éthérées analogues aux glycérides. Les alcalis ne

l'altèrent pas à 100° ; l'acétate de plomb ammoniacal la précipite.

La levûre de bière ne la fait fermenter que très lentement et imparfaitement ; elle ne réduit pas d'une manière sensible le tartrate de cuivre alcalin, si ce n'est après une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique dilué ne la transforme que lentement à 100° en un sucre non cristallisable, réduisant la liqueur cupro-potassique, destructible à 100° par les alcalis et fermentant facilement au contact de la levûre de bière.

Le pouvoir rotatoire est dextrogyre et égal à+199°. Ce pouvoir est réduit au quart par une longue ébullition avec les acides étendus.

Maltose.

La maltose est produite par l'action de la diastase sur l'amidon.

Pour l'obtenir, on délaye 300 gr. de fécule dans deux litres d'eau, on y ajoute la diastase et l'on chauffe à 60°. Après refroidissement complet, on ajoute quatre litres d'alcool qui précipite la dextrine formée et la maltose. On filtre et on additionne d'éther qui précipite la maltose. Pour la purifier, on la reprend à chaud par l'alcool à 80°, et on n'évapore que le lendemain. On l'obtient de cette manière sous forme anhydre et cristallisable, tandis que, évaporée de suite, on obtiendrait un hydrate déliquescent.

Elle se présente sous forme d'aiguilles blanches et dures, paraissant offrir les formes rhomboïdriques de la glucose du raisin ; elle augmente de volume en cristallisant ; soluble dans l'eau, très peu dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Dextrogyre $(\alpha)_j = +150°$. D'après E. Meissl, le pouvoir rota-

toire rapporté à la raie D serait $(\alpha)_D = 140{,}375 - 0{,}01837p - 0{,}095\,t$. t = la température.

p = 100 gr. de dissolution sucrée moins q gr. d'eau, qu'il a fallu pour porter p grammes de sucre à 100 gr. de liqueur. Le pouvoir rotatoire ne se modifie pas après quelques heures de dissolution. A 0°, elle contient une molécule d'eau qu'elle perd à 100°.

Les acides étendus la transforment en deux molécules de dextrose; l'acide nitrique donne l'acide saccharique et finalement de l'acide oxalique.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'anhydride acétique dissous dans l'acide acétique, on obtient la monacétylmatose que l'on purifie, en la précipitant par l'éther, de sa solution alcoolique. Traitée en solution aqueuse par le chlore, elle fournit l'acide gluconique.

La maltose réduit difficilement la liqueur cupro-potassique; c'est le sucre le moins réducteur, et ce pouvoir varie avec l'état de concentration de la liqueur. Elle est fermentescible et inattaquable par la diastase.

La formation de la maltose par l'amidon est précédée de celle de la dextrine, dont le pouvoir rotatoire est 4 fois plus considérable que celui de la glucose. (*Ann. de Ch. et de Phy.* (3), t. XXI.)

Parasaccharose.

D'après M. Jodin, en abandonnant au contact de l'air une solution de sucre de canne, additionnée d'une certaine quantité de phosphate d'ammonium ou de sodium, le sucre se transformerait alors en un sucre cristallisable, plus fortement dextrogyre que la saccharose. Cette transformation serait due à un ferment appelé *torula pastori.*

La parasaccharose ne se produirait qu'en été, du 15 juin

au 15 septembre, la chaleur artificielle serait impuissante pour opérer cette transformation. Le pouvoir rotatoire serait de 107°. Ce sucre réduirait la liqueur cupro-potassique. (C. R., t. LIII, LV, LVII.)

La synanthrose avait été longtemps considérée comme une saccharose. Mais d'après un travail récent de Dieck et Tollens, la synanthrose et la lévuline ne constituent qu'une seule et même matière, possédant la formule des dextrines et non celle des saccharoses.

TROISIÈME PARTIE.

DIFFÉRENTS MODES DE DOSAGE DES SACCHAROSES.

On peut doser le sucre de canne dans une liqueur par les procédés suivants :

1° Par les densités.

2° Par le pouvoir rotatoire ou le saccharimètre.

3° Par l'analyse volumétrique.

4° Par la fermentation alcoolique.

1° *Dosage par les densités.* — Lorsqu'on n'a qu'à titrer une solution de sucre pur, il suffit de plonger un densimètre dans la solution et de recourir aux tables dressées à cet effet.

Comme dans la pratique ce cas se présente rarement, il vaut mieux avoir recours aux autres procédés.

2° *Dosage par le saccharimètre.* — Cette méthode est basée sur la propriété que possède une solution sucrée de dévier à droite ou à gauche le plan de vibration de la lumière polarisée.

La déviation varie, non seulement avec la longueur de la colonne de liquide et la concentration, mais encore suivant l'espèce de rayon traversant la solution.

Les appareils les plus fréquemment employés sont ceux de Soleil, Cornu, Laurent, Mitscherlich, Wild. Nous croirions sortir du cadre de notre sujet en faisant la description des appareils ; nous nous contenterons du mode opératoire de dosage de la saccharose au moyen du saccharimètre Soleil.

Dosage direct du sucre de canne. — Après avoir parfaitement bien réglé l'appareil, on pèse 16 gr. 35 de sucre à analyser que l'on introduit dans un vase jaugé de 100^{cc} et on verse la quantité d'eau nécessaire pour faire une dissolution de 100^{cc}.

Dans le cas où la teinte de la solution serait trop foncée, on devrait commencer par la décolorer.

A cet effet, on emploie le sous-acétate de plomb et on opère de la manière suivante : On pèse la quantité de sucre à analyser, qu'on introduit dans un ballon jaugé de 100^{cc} et on la fait dissoudre dans une petite quantité d'eau; on y ajoute quelques centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb, on achève de remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et on filtre.

Dans certains cas, on peut décolorer la solution par le noir animal et filtrer. On verse la liqueur dans un tube de verre garni à sa partie inférieure d'une double virole, retenant un feutre de laine, sur lequel on place un tampon de coton cardé, puis 80^{cc} de noir animal en grains fins. On doit rejeter les premiers 80^{cc}, leur titre étant faussé par l'action initiale du noir animal; la liqueur qui passe ensuite conserve son titre primitif; on la repasse un certain nombre de fois pour obtenir une décoloration aussi complète que possible. On introduit la liqueur transparente dans le tube de 20^{cm} de longueur que l'on dispose ensuite dans l'axe de l'appareil. On note le nombre *(n)* de division pour lequel la teinte sensible est obtenue. On peut connaître la quantité de sucre contenue dans 100^{cc} de la solution, par la formule $x = n \times 0{,}1635$, sachant qu'à 100° du saccharimètre correspondent 16 gr. 35 de sucre pur dissous dans 100^{cc} de liqueur.

Dosage du sucre par inversion. — L'inversion est nécessitée par la présence d'une plus ou moins grande proportion de

glucose qui, dans les sucres de canne non grainés dans le vide et claircés à la vapeur, résulte d'altérations que le sucre cristallisable a subi, soit pendant la fabrication, soit pendant le transport. Nous savons que lorsqu'on soumet le sucre de canne à l'action des acides étendus, il absorbe une molécule d'eau et se transforme en sucre interverti, possédant sur la lumière polarisée une action inverse à celle du sucre de canne.

Voici la manière de doser le sucre par inversion : on dissout 16 gr. 35 de sucre dans un vase jaugé de 100^{cc}. On emploie une partie de la solution à la détermination du degré saccharimétrique direct ; soit n ce degré.

On prend un ballon jaugé de 50^{cc} qu'on remplit de solution sucrée jusqu'au trait marqué, et on y verse 5^{cc} d'acide chlorhydrique. On chauffe à une température de 70 à 80° pendant 10 minutes environ. Le mélange étant refroidi, on en remplit le tube de 22^{cm} de long (HCl ayant augmenté de 1/10 le volume du liquide, il faut par compensation 22^{cm} au lieu de 20, ou bien multiplier le degré trouvé par 11/10 ou 1,1 en employant un tube de 20^{cm}), et on observe la nouvelle action que le liquide produit sur la lumière polarisée en ayant soin de noter la température, t ; le pouvoir rotatoire du sucre interverti variant avec la température. Soit n' le nombre de degrés. On fait la somme $n+n'$ avant et après l'inversion, et on se reporte à la table de Clerget où se trouve établie, pour toutes les valeurs de t et $n+n'$, la proportion de sucre contenue dans 100 parties du sucre analysé et celle contenue dans un litre de solution. Si la substance à analyser contient, en même temps que le sucre, d'autres principes agissant sur le pouvoir rotatoire et que les deux indications données par le saccharimètre soient toutes deux dans le même sens, on ne fait plus la somme des deux

nombres, mais la différence $n—n'$, et on opère sur cette différence comme sur la somme.

Dans le cas où on n'aurait pas à sa disposition la table de Clerget, on pourrait faire usage de la formule suivante:

$$x=0{,}1635\ \frac{197{,}7(n\pm n')}{285{,}4-t}$$

On doit multiplier n' par 1,1 dans le cas où on aurait employé le tube de 20^{cm} de long.

Le saccharimètre Laurent est aussi très employé à cause de sa grande sensibilité.

3° *Dosage par l'analyse volumétrique.* — Un grand nombre de procédés ont été indiqués pour le dosage de la saccharose. Ces méthodes reposent sur l'inversion du sucre cristallisable par les acides étendus et sur les propriétés réductrices de la glucose.

Procédé de Bareswill. — Il est basé sur la réduction de l'oxyde de cuivre par la glucose, et la quantité d'oxyde de cuivre réduite est proportionnelle au poids du sucre réducteur.

La liqueur d'épreuve est ainsi composée :

Crême de tartre.	50 gr.
Carbonate de soude.	40 —
Sulfate de cuivre pur et cristallisé.	50 —
Potasse caustique.	40 —
Eau distillée, ad.	1 litre

Dissoudre à chaud la crême de tartre et le carbonate de soude, puis le sulfate de cuivre pulvérisé dans 350^{cc} d'eau environ, porter le mélange à l'ébullition, laisser refroidir, ajouter la potasse dissoute dans l'eau, faire bouillir de nouveau et porter le tout à un litre. Comme cette liqueur s'altère peu à

peu à la lumière, on doit la conserver à l'obscurité dans des flacons colorés.

Pour titrer cette liqueur, on emploie le sucre candi que l'on a interverti, au préalable, au moyen de l'acide chlorhydrique (Brunner préfère l'acide oxalique qui ne colore pas le sucre).

On prend 10^{cc} de la solution cupro-alcaline et, après l'avoir étendue de 40^{cc} d'eau ou de lessive de soude étendue, on porte à l'ébullition et on verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, la solution sucrée jusqu'à ce que la décoloration soit complète, c'est-à-dire que le liquide ne présente plus aucune trace de teinte bleue ou verte. En lisant sur la burette la quantité de liquide versé, on voit combien 10^{cc} de liqueur de Bareswill emploient de sucre pour se réduire complètement. 1 gr. de sucre candi correspond à 1,052 de sucre réducteur.

La liqueur de Bareswill s'altérant facilement, un grand nombre de formules ont été données par les chimistes, une des plus employées est celle de Fehling :

Sulfate de cuivre	34 gr. 60
Sel de seignette pur	173 —
Lessive de soude D=1,14	480 ^{cc}
Eau distillée	200 ^{cc}

Dissoudre le sulfate de cuivre dans l'eau distillée, y ajouter le sel de seignette, et après dissolution complète, la lessive de soude ; porter le volume total à 1 litre. 10^{cc} de ce liquide sont réduits exactement par 0 gr. 05 de glucose. Cette liqueur peut être conservée assez longtemps sans subir d'altération notable.

Pavy emploie la solution suivante:

Liqueur de Fehling	120^{cc}
Solution ammoniacale	300^{cc}
Eau distillée	Q. S. pour 1 litre

Il se base sur les faits suivants : Le sucre réduit les sels de cuivre, et le précipité qui se forme est soluble dans l'ammoniaque ; le liquide est d'un bleu foncé, il devient complètement incolore lorsqu'on le fait bouillir à l'abri de l'air avec une quantité suffisante de sucre pour réduire tout le cuivre qu'il contient.

Ce réactif se conserve très facilement, ne s'altère pas comme la liqueur de Fehling, et est dix fois moins concentré. Lorsqu'on s'en sert pour obtenir des résultats exacts, il faut étendre le liquide à analyser d'une certaine quantité d'eau.

F. Weil fait réagir une quantité de solution sucrée qu'il s'agit de titrer sur un volume déterminé de liqueur de Fehling, cette dernière ajoutée en excès, de manière que la solution reste colorée en bleu après la fin de la réaction. Séparer le précipité de la solution, acidifier cette dernière par l'acide chlorydrique en excès et doser le cuivre restant par le protochlorure d'étain. En défalquant cette quantité de cuivre de la quantité totale renfermée dans la liqueur, il reste la quantité du cuivre réduite par le sucre. Par une proportion, on trouve la quantité de sucre renfermée dans la prise d'essai. 171 gr. de sucre de canne équivalent à 397 gr. d'oxyde de cuivre ou 317 gr. de cuivre métallique.

Procédé de Riffard par le fer. — Le sucre a la propriété d'empêcher la précipitation du perchlorure de fer par l'ammoniaque ; si ces deux substances se trouvent dans un certain rapport, on obtient, après saturation par l'ammoniaque, un composé sucro-ferrique de belle couleur rouge, soluble dans la liqueur si elle ne contient aucun des métaux alcalino-terreux. On prépare la solution en dissolvant dans l'eau distillée du perchlorure de fer cristallisé. 100 milligrammes de fer, en présence de l'ammoniaque, exigent 2 gr. 587 de sucre pour rester en dissolution d'une limpidité

parfaite et durable ; si la quantité de sucre est moindre, la liqueur est louche et laisse déposer du peroxyde de fer. Pour doser, on fait dissoudre 25 gr. 870 de sucre à essayer, on ajoute quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux, on filtre et on porte le volume à 250^{cc}.

On en prend 25^{cc}, et, suivant le nombre de centièmes de sucre pur renfermés dans l'échantillon, on devra ajouter n centièmes de fer, qui resteront dissous. On arrivera à avoir dans deux essais des résultats différents :

Avec n milligrammes de fer, on aura une solution limpide.

Avec $n + 1$ milligr. de fer, on aura un précipité.

Par une proportion on en déduira la quantité de sucre pur contenu dans l'essai.

Un grand nombre d'autres procédés ont été indiqués : celui de Lœwe, à la glycérine ; la liqueur de Violette qui a presque la même composition que celle de Fehling ; le procédé de Knapp, au cyanure de mercure ; celui de Brumme, au biiodure de mercure ; celui de Perrot, au cyanure de potassium, etc.

MM. Pasteur, Pellet, Boussingault, ont eux aussi indiqué des formules.

Celle de Boussingault, préparée avec soin, se conserve pendant très longtemps sans altération.

Sulfate de cuivre cristallisé.....	40 grammes
Tartrate neutre de potassium.....	160 —
Soude caustique.....	130 —
Eau distillée, ad.....	1 litre.

Pour doser au moyen de cette liqueur, on en introduit dans une capsule 10^{cc}, on y ajoute de 20 à 30^{cc} d'eau distillée et l'on porte à l'ébullition.

On verse avec une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes la solution de sucre réduit, et par petites por-

tions, de manière à ne pas arrêter l'ébullition. L'oxyde cuivrique est réduit à l'état d'oxyde cuivreux, et la liqueur passe peu à peu au vert sale, puis au jaune, et enfin au rouge. Après chaque affusion, avoir le soin de laisser déposer l'oxyde formé et donner le temps à la liqueur de redevenir limpide, et continuer ainsi cette série d'opérations jusqu'à complète décoloration de la liqueur. A ce moment, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes de liqueur employés, et en rapportant cette quantité au titre de la liqueur cuivrique, on en déduit la quantité de sucre contenue dans la solution essayée. On peut s'assurer directement que la réduction du cuivre est complète, en essayant une goutte de la liqueur avec une goutte d'une solution étendue de ferrocyanure de potassium, placée sur une assiette blanche. Tant qu'il reste du cuivre non réduit, on obtient une coloration rose caractéristique.

Lorsque la solution glucosique est très étendue, au lieu de verser le liquide sucré dans une quantité déterminée de liqueur d'épreuve, on verse la liqueur d'épreuve dans une quantité déterminée de liqueur sucrée.

4° *Dosage par fermentation.* — La saccharose n'étant pas fermentescible par-elle même, doit être dédoublée en deux molécules de glucose avant de subir la fermentation alcoolique; ce dosage est donc le même que celui de la glucose.

Une molécule de glucose donne, en subissant la fermentation alcoolique, deux molécules d'anhydride carbonique; par suite de la quantité d'anhydride carbonique fournie par un poids déterminé de solution glucosique abandonnée à la fermentation, on déduira facilement la proportion de glucose contenue dans la liqueur considérée; la quantité de saccharose sera obtenue, sachant qu'à une molécule de saccharose correspondent deux molécules de glucose. L'opération

s'effectue au moyen d'un petit matras fermé à l'aide d'un bouchon, percé de deux trous ; dans l'un est introduit un tube vertical plongeant dans le liquide, l'autre communique par un petit tube recourbé avec un tube en *u* plein de ponce sulfurique. On verse dans le ballon un poids déterminé de la solution intervertie. On ajoute un peu de levûre de bière et on pèse le ballon ; on ferme ensuite le tube vertical avec un caoutchouc dans lequel on introduit un bout de baguette de verre. Au tube à ponce sulfurique s'adapte un tube horizontal plein de chlorure de calcium, et destiné à empêcher l'accès de l'humidité dans l'appareil. On abandonne le tout pendant 24 à 48 heures dans un endroit chaud jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On débouche ensuite le tube vertical, on y fait passer un courant d'air sec pour balayer tout l'anhydride carbonique, puis on enlève le tube à chlorure de calcium et l'on pèse de nouveau le ballon. La perte de poids qu'il vient de subir indique la quantité d'anhydride carbonique dégagée.

Ce procédé est rarement employé, bien qu'il soit d'une grande exactitude. Cela tient à la longueur de l'opération.

Analyse commerciale des sucres. — Dans cette analyse on détermine l'eau, les cendres, la glucose, la saccharose et les matières organiques.

Eau. — On dose l'eau par dessiccation à 100° d'un poids déterminé de sucre.

Cendres. — On prend 5 gr. de sucre que l'on introduit dans une capsule de platine tarée, on les arrose de quelques gouttes d'acide sulfurique et on évapore l'eau à l'étuve (afin d'éviter les boursouflements).

Après dessiccation, on calcine au rouge. Les chlorures et les phosphates sont décomposés et les alcalis libres qui cons-

tituent la majeure partie des sels renfermés dans les sucres, sont transformés en sulfates. On a constaté que l'acide sulfurique augmente le poids des cendres de 1/5. On n'a donc qu'à diminuer de 1/5 l'augmentation de poids de la capsule après incinération complète et on a le poids des cendres.

Glucose. — On dose la glucose par la liqueur de Bareswill ou celle de Fehling. Si la solution glucosique est très étendue, on verse la liqueur d'épreuve dans le liquide sucré. On fait dissoudre 5 gr. de sucre dans l'eau portée à l'ébullition et on verse la liqueur d'épreuve au 1/10 jusqu'à ce que le liquide sucré prenne une coloration bleuâtre.

Connaissant le titre de la liqueur d'épreuve par un essai préalable sur une quantité connue de sucre pur interverti, on en déduit immédiatement la teneur de 5 gr. de sucre en glucose.

Saccharose. — On la dose au moyen du saccharimètre. Lorsque les sucres, comme ceux de betterave, contiennent très peu de glucose, on obtient immédiatement le titre du sucre par l'essai au saccharimètre. Si la quantité de glucose est plus considérable, on doit avoir recours à l'inversion.

Ayant déterminé l'eau, les cendres, la glucose et le sucre, on obtient par différence le poids des matières organiques.

Pour éviter un dosage aussi long, surtout celui dans le cas de l'inversion, on emploie un procédé beaucoup plus simple donnant des résultats à peu près exacts, quand les sucres ne sont pas mélangés de matières étrangères. On dose l'eau, les cendres, la glucose, puis on multiplie le poids des cendres obtenues par 0,8 et on obtient approximativement le poids des matières organiques renfermées dans le sucre. En faisant la somme de ces quatre chiffres, on obtient la sac-

charose par différence. Ce procédé est qualifié d'analyse aux 4/5.

Dosage de la lactose. — 1° *Par le saccharimètre.* — Supposons qu'il s'agisse du lait: on le chauffe à 50° après l'avoir additionné de quelques gouttes d'acide acétique, on ajoute un peu de sous-acétate de plomb, on filtre et on procède à l'observation optique, soit n le degré saccharimètrique lu. Les poids de lactose par litre de petit-lait et de lait sont respectivement

$$2{,}05.n$$

et

$$0{,}92 \times 2{,}05.n$$

(1000 de lait donnant, d'après Poggiale, environ 920 de petit-lait).

2° Le sucre de lait réduisant la liqueur cupro-potassique, la quantité de sucre de lait contenue dans une liqueur sera donnée par la proportion de sel de cuivre que ce sucre peut réduire. On emploie une liqueur semblable à celle de Bareswill.

Poggiale donne la formule suivante:

Sulfate de cuivre cristallisé	10 gr.
Bitartratre de potasse cristallisé..	10 —
Potasse caustique.....	30 —
Eau distillée.....	200 —

20^{cc} de cette liqueur correspondent à 0 gr. 20 de sucre de lait. On opère comme pour le sucre de canne. D'après Poggiale, 1000 gr. de petit-lait renfermeraient 57 gr. de sucre de lait.

Rosenthal a proposé un procédé analogue, mais il opère sur le lait lui-même:

Sulfate de cuivre.....	40 gr.
Tartrate neutre de potasse.....	160 —
Lessive de soude	600 à 700cc.

Étendre d'eau de manière à obtenir 1154,5cc de dissolution. 1 centigr. de petit-lait suffit pour réduire le cuivre contenu dans 2cc de liqueur.

Chevallier et Reveil donnent la formule suivante:

Sulfate de cuivre.....	40 gr.
Soude caustique.....	150 —
Potasse caustique.....	100 —
Tartrate neutre de potasse.....	160 —

Faire dissoudre dans l'eau distillée de manière à obtenir 1155cc de dissolution à + 15°

0 gr. 134 de sucre de lait réduisent le cuivre contenu dans 20cc de liqueur d'épreuve. On dose les autres saccharoses, comme le sucre de canne, par les diverses méthodes décrites ci-dessus.

FIN.

Vu et permis d'imprimer:
Montpellier, le 23 février 1886.
Le Recteur de l'Académie.
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu:
Le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

PRÉPARATIONS

Saccharate de chaux.

Lactose.

Liqueur de Bareswill.

Sucre interverti.

Glucose.

Hyposulfite de baryte.

Tétrathionate de baryte.

Trithionate de potasse.

Sulfate de magnésie pur.